

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36069

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 B 3 2 1 H
C 0 8 F 290/06	M R S		C 0 8 F 290/06	M R S
C 0 9 J 7/02	J J W J J Y		C 0 9 J 7/02	J J W J J Y
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-180166

(22) 出願日 平成7年(1995)7月17日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 平井 健太郎

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 太田 靖彦

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 片岡 真

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム

(57) 【要約】

【課題】 半導体ウエハ表面への汚染が少なく、さらに汚染が生じたとしても水との簡単な接触により容易に浄化できる半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを提供する。

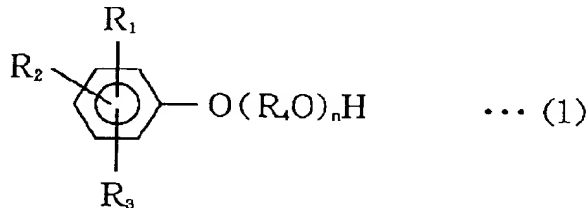
【解決手段】 基材フィルムの片表面に、主モノマー

(a) 60～98.7重量部、架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー (b) 1～30重量部及び水溶性モノマー (c) 0.3～10重量部を含むモノマー混合物を共重合させた粘着剤ポリマー100重量部に対し、粘着剤ポリマーの官能基と架橋し得る官能基を1分子中に2つ以上有する架橋剤0.3～15重量部を含む粘着剤層が設けられていることを特徴とする半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルムの片表面に、主モノマー
(a) 60～98.7重量部、架橋剤と反応し得る官能
基を有するモノマー (b) 1～30重量部及び一般式
(1)〔化1〕

【化1】



(式中、 R_1 : 水素、炭素数が1～25のアルキル基または炭素数が6～25のアルケニル基、 R_2 : 炭素数が2～5のアルケニル基、 R_3 : 水素または炭素数が2～5のアルケニル基、 R_4 : 炭素数が2～5のアルキレン基、 n : 1～100の整数)で表される水溶性モノマー (c) 0.3～10重量部を含むモノマー混合物を共重合させた粘着剤ポリマー100重量部に対し、粘着剤ポリマーの官能基と架橋し得る官能基を1分子中に2つ以上有する架橋剤0.3～15重量部を含む粘着剤層が設けられていることを特徴とする半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項2】 主モノマー (a) が、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項3】 モノマー (b) の官能基が、水酸基、カルボキシル基及びアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項4】 一般式(1)〔化1〕における R_4 がエチレン基であり、且つ、 n が5～70であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項5】 一般式(1)〔化1〕における R_1 が炭素数8～10のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項6】 一般式(1)〔化1〕における R_2 が1-プロペニル基であり、且つ、 R_3 が水素であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項7】 粘着剤ポリマーが、乳化共重合されたコポリマーであることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項8】 乳化共重合が、分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物及び過硫酸アンモニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の開始剤の存在下における反応であることを特徴とする請求項7記載の半導体ウエ

ハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項9】 開始剤が、分子内にカルボキシル基を有するアゾ化合物であり、且つ、該化合物が4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)であることを特徴とする請求項8記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項10】 架橋剤が、エポキシ系、イソシアネート系、アジリジン系及びメラミン系の各化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【請求項11】 架橋剤が、アジリジン系化合物であることを特徴とする請求項1記載の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ウエハの裏面研削用粘着フィルムに関する。詳しくは、シリコンウエハ等の半導体ウエハの集積回路が組み込まれた側の面(以下、ウエハ表面という)に粘着フィルムを貼付して該ウエハの他の面(以下、ウエハ裏面という)を研削加工する際に破損防止のために用いられる半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】通常、半導体集積回路は高純度シリコン単結晶等をスライスしてウエハとした後、イオン注入、エッチング等により集積回路を組み込み、更にウエハの裏面をグライディング、ポリッシング、ラッピング等により研削し、ウエハの厚さを100～600 μ m程度まで薄くしてから、ダイシングしてチップ化する方法で製造されている。これらの工程の中で、ウエハ裏面の研削時に半導体ウエハの破損を防止したり、研削加工を容易にするため、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムをその粘着剤層を介してウエハ表面に貼付して保護する方法が用いられている。

【0003】具体的には、まず、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムをウエハ表面に貼付してウエハ裏面を研削する。研削が完了した後、該フィルムを剥離し、ウエハ表面を洗浄する工程(以下、洗浄工程という)において該ウエハ表面に残存する粘着剤層に起因する汚染物を除去する。次いで、ダイシング工程等の次工程に移行する。洗浄工程では有機溶剤を用いて行われていたため、作業環境が悪くなる問題や、生産コストが高くなる問題が生じていた。

【0004】これらの問題を解決する方法として、例えば、特開昭62-101678号公報には、回路パターンが形成された半導体ウエハの裏面を研磨する際にその回路パターンの形成面側に貼着される感圧性接着剤層と、これを支持する基材とで構成された感圧接着フィルムからなり、前記感圧性接着剤層がポリオレフィングリ

コール系界面活性剤を含有することを特徴とする半導体ウエハの保護部材が開示されている。そして、そのポリオレフィングリコール系界面活性剤の配合量が、感圧性接着剤100重量部に対し0.1～10重量部であることが記載されており、これにより半導体ウエハの感圧性接着剤層成分による汚染を水を用いた洗浄で容易に除去することが可能であるとされている。

【0005】また、特開昭63-296222号公報には、基材の一面上に、(i)少なくともカルボキシル基の一部が部分中和されたカルボキシル基含有親水性重合体の部分架橋物と、(ii)アニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種の室温で液状の界面活性剤とを含む粘着剤層が設けられてなるウエハ研磨用保護シートが開示されている。

【0006】上記発明は、半導体ウエハ表面の粘着剤層に起因する汚染を除去するために有機溶剤を使用しなくともよい点、及び水洗により容易に除去することができる点で効果的である。しかし、いずれも半導体ウエハ表面に粘着剤層に起因する汚染が生じることを前提とし、その汚染を半導体ウエハ裏面の研削の後、水洗により除去しようとするものである。従って、上記発明は半導体ウエハ裏面研削の後、ダイシング工程に移行する前に洗浄工程（以下、水洗工程という）をおかざるを得ず、工程の簡略化を図り得る方法ではない。

【0007】かかる洗浄工程を省略し得るウエハ加工用フィルムとして、特開平4-186832号公報には、基材フィルムの片面に粘着剤層を設けたウエハ加工用フィルムにおいて、粘着剤重合時の界面活性剤として反応性界面活性剤を用いた水系エマルジョン粘着剤を用いてなることを特徴とするウエハ加工用フィルムが開示されている。該ウエハ加工用フィルムは、ミラーウエハの表面を汚染することがなく、これを半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムとして使用するとウエハ表面の非汚染性に優れた性能を有し、ウエハ裏面研磨加工の後、ウエハ表面の洗浄が不要である点で有用である。しかし、本発明者らの詳細な検討の結果、ウエハ表面に書き込まれた回路の凹凸差が3μm以下程度の半導体ウエハには特に問題なく使用できる。しかし、凹凸差が3μmを超えるような半導体ウエハに使用すると、粘着剤層に起因する汚染物がウエハ表面上に残ることがあった。

【0008】近年、半導体チップの量産化、小型軽量化に伴い、半導体集積回路は高密度化してきており、ウエハ裏面研削用粘着フィルムには従来に増してより低汚染性が求められるようになっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、半導体ウエハ表面への汚染が少なく、さらに汚染が生じたとしても水との簡単な接触により容易に浄化できる半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを提供

することにある。

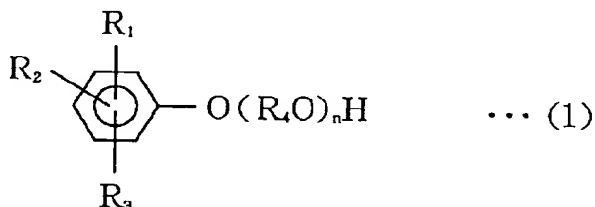
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、アクリル酸アルキルエステル等の主モノマー(a)、架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー(b)及び特定の構造を有する水溶性モノマー(c)の各特定量を含むモノマー混合物を共重合したコポリマー、並びに、特定量の架橋剤を含む粘着剤層を有する半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムが上記目的を達成し得るものであることを見出し、本発明に到った。

【0011】すなわち、本発明は、基材フィルムの片表面に、主モノマー(a)60～98.7重量部、架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマー(b)1～30重量部及び一般式(1)〔化2〕

【0012】

〔化2〕



(式中、R₁:水素、炭素数が1～25のアルキル基または炭素数が6～25のアルケニル基、R₂:炭素数が2～5のアルケニル基、R₃:水素または炭素数が2～5のアルケニル基、R₄:炭素数が2～5のアルキレン基、n:1～100の整数)で表される水溶性モノマー(c)0.3～10重量部を含むモノマー混合物を共重合させた粘着剤ポリマー100重量部に対し、粘着剤ポリマーの官能基と架橋し得る官能基を1分子中に2つ以上有する架橋剤0.3～15重量部を含む粘着剤層が設けられていることを特徴とする半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムである。

【0013】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを半導体ウエハの表面に貼付して、その裏面を研削すると、該フィルムの粘着剤層に起因する半導体ウエハの表面の汚染が極めて少ない。そして、微量の汚染が生じたとしても水と簡単に接触させるだけで容易に除去することができる。従って、粘着剤層に起因する汚染を除去するために、水洗工程を設けなくとも、ダイシング工程において通常用いられる冷却用水または洗浄用水と接触させる程度でウエハ表面の浄化が図れるという従来なし得なかった効果を奏するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成され、さらに必要に応じて、その粘着剤層の表面に剥離フィルムが配設された半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムである。

【0015】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フ

フィルムは、基材フィルムまたは剥離フィルムの片表面に、粘着剤ポリマー、架橋剤、その他必要に応じて他の添加剤を含む溶液またはエマルジョン液（以下、これらを総称して粘着剤塗布液という）を塗布、乾燥して粘着剤層を形成することにより製造される。

【0016】基材フィルムの片表面に粘着剤層を形成する場合は、環境に起因する汚染等から保護するために粘着剤層の表面に剥離フィルムを貼着することが好ましい。また、剥離フィルムの片表面に粘着剤層を形成する場合は、粘着剤層を基材フィルムへ転写する方法がとられる。基材フィルム及び剥離フィルムのいずれの片表面に粘着剤塗布液を塗布するかは、基材フィルム及び剥離フィルムの耐熱性、半導体ウエハ表面の汚染性を考慮して決める。例えば、剥離フィルムの耐熱性が基材フィルムのそれより優れている場合は、剥離フィルムの表面に粘着剤層を設けた後、基材フィルムへ転写する。耐熱性が同等または基材フィルムが優れている場合は、基材フィルムの表面に粘着剤層を設け、その表面に剥離フィルムを貼付する。

【0017】しかし、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムは、剥離フィルムを剥離したときに露出する粘着剤層の表面を介して半導体ウエハ表面に貼付されることを考慮し、粘着剤層による半導体ウエハ表面の汚染防止を図るためには、耐熱性の良好な剥離フィルムを使用し、その表面に粘着剤塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層を形成する方法が好ましい。

【0018】本発明で用いる基材フィルムとして、合成樹脂、天然ゴム、合成ゴム等から製造されたフィルムが挙げられる。具体的に例示するならば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリブタジエン、軟質塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、アイオノマー等の樹脂、およびそれらの共重合体エラストマー、およびジエン系、ニトリル系、シリコン系、アクリル系等の合成ゴム等のフィルムが挙げられる。基材フィルムは単層体であっても、また、積層体であってもよい。

【0019】また、基材フィルムの厚みは、ウエハ裏面の研削中の半導体ウエハの破損防止、粘着剤塗布液の塗布性、半導体ウエハ表面への貼付作業性および剥離作業性等に影響する。かかる観点から、基材フィルムの厚みは、通常、10～2000 μ mである。好ましくは100～300 μ mである。基材フィルムの厚み精度は、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムの厚み精度に影響を与え、ひいては研削後の半導体ウエハの厚み精度に影響を与える。従って、基材フィルムは上記厚みに $\pm 5\mu$ m以内の精度で作成されたものが好ましい。さらに好ましくは $\pm 3\mu$ m以内である。

【0020】裏面研削中の半導体ウエハの破損防止を考慮すると、基材フィルムの硬度はASTM-D-2240に規定されるショアーD型硬度が40以下である弾性

フィルム、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリブタジエンフィルム等が好ましく用いられる。この場合、基材フィルムの粘着剤層が設けられる面の反対側の面に、これより硬いフィルム、具体的にはショアーD型硬度が40を超えるフィルムを積層することが好ましい。そのことにより、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムの剛性が増し、貼付作業性及び剥離作業性が改善される。

【0021】また、半導体ウエハの裏面を研削した後に施される酸によるエッチング処理の際にも引続き、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを用いて半導体ウエハの表面を保護する場合には、耐酸性に優れた基材フィルムを使用することが好ましい。耐酸性フィルムを基材フィルムの粘着剤層と反対側に積層してもよい。耐酸性のフィルムとしては例えばポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

【0022】基材フィルムと粘着剤層との接着力を向上させるため、基材フィルムの粘着剤層を設ける面にはコロナ放電処理または化学処理等を施すことが好ましい。また、基材フィルムと粘着剤層の間に下塗り剤を用いてもよい。

【0023】本発明に使用する剥離フィルムとして、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムが挙げられる。必要に応じてその表面にシリコン処理等が施されたものが好ましい。剥離フィルムの厚みは、通常10～2000 μ mである。好ましくは30～100 μ mである。

【0024】本発明に用いられる粘着剤塗布液は、その基本成分である粘着剤ポリマー、及び、凝集力を上げたり粘着力を調整するための架橋性官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤を含む溶液またはエマルジョン液である。粘着特性を調整するためにロジン系、テルペン樹脂系等のタッキファイヤーを適宜添加してもよい。また、粘着剤ポリマーがエマルジョン液である場合はジェチレングリコールモノアルキルエーテル等の造膜助剤を添加してもよい。

【0025】本発明に用いる粘着剤ポリマーとして、架橋剤と架橋反応し得る官能基を有する各種合成ゴム系のも等が挙げられる。これらの内、粘着物性の制御、再現性等を考慮すると（メタ）アクリル酸アルキルエステル系ポリマーが好ましく、これを含む主剤は溶液系、エマルジョン系の何れでもよい。ここで、本発明において（メタ）アクリル酸エステル等の表現は、メタクリル酸エステルもしくはアクリル酸エステル等を意味する。

【0026】粘着剤ポリマーが（メタ）アクリル酸アルキルエステル系ポリマーである場合、粘着剤ポリマーを構成する主モノマー（a）として、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

これらは単独で使用してもよいし、また、2種以上を混合して使用してもよい。主モノマー(a)の使用量は粘着剤ポリマーの原料となる全モノマーの総量100重量部中に、通常、60~98.7重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0027】上記主モノマー(a)と共重合させる、架橋剤と反応し得る官能基を持ったコモノマー(b)として、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、メサコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリルアミド、ターシャールブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの一種を上記主モノマー(a)と共重合させてもよいし、また2種以上を共重合させてもよい。上記の架橋剤と反応しうる官能基を持ったコモノマー(b)の使用量は、粘着剤ポリマーの原料となる全モノマーの総量100重量部中に、通常、1~30重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0028】本発明においては、上記粘着剤ポリマーを構成する主モノマー(a)及び架橋剤と反応し得る官能基を持ったコモノマー(b)のほかに上記一般式(1)で表される水溶性コモノマー(c)を共重合する必要がある。

【0029】上記一般式(1)における R_1 、 R_4 及び n は、粘着剤ポリマーの重合方法、重合条件、他のモノマーとの共重合性等を考慮して適宜選択する。例えば、乳化重合法により粘着剤ポリマーを重合する場合、重合時のエマルジョンの安定性、得られたエマルジョンの安定性を考慮すれば、 n は1~100の整数であることが好ましい。さらに好ましくは5~70である。 R_4 は炭素数が2~5であるアルキレン基、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等である。エチレン基またはプロピレン基が好ましい。また、 R_1 は炭素数が1~25であるアルキル基または炭素数が6~25であるアルケニル基が好ましい。さらに好ましくは炭素数が8~10であるアルキル基である。

【0030】 R_2 及び R_3 は他のモノマーとの共重合性、化合物としての安定性等を考慮して適宜選択する。本発明においては、 R_2 は炭素数が2~5のアルケニル基、 R_3 は水素または炭素数が2~5のアルケニル基であるものが使用されるが、化合物としての安定性を考慮すると、 R_2 が1-プロペニル基、 R_3 が水素であるものが好ましい。

【0031】市販品の具体例としては、 R_1 がノニル基、 R_2 が1-プロペニル基、 R_3 が水素、 R_4 がエチレン基、 n が10、20、30または50であり、且つ、一般式(1)において、酸素原子の結合位置をベンゼン環の1位としたときに R_1 が4位、 R_2 が2位であるアク

アロンRN-10、同RN-20、同RN-30、同RN-50等(第一工業製薬(株)製の商品名)が挙げられる。

【0032】水溶性コモノマー(c)の使用量は、通常、粘着剤ポリマーの原料となる全モノマーの総量100重量部中に0.1~15重量部の範囲で含まれる。しかし、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムの粘着剤層は、該フィルムを用いて半導体ウエハの裏面を水をかけながら研削する際に、半導体ウエハと粘着剤層の間に水が侵入しない様な性質が要求されている。研削中に水が侵入すれば、半導体ウエハの破損や表面汚染を引き起こすことになる。これらの要求される性質と、水との簡単な接触により容易に浄化できる性質のバランスを考慮すれば、水溶性コモノマー(c)の使用量は全モノマーの総量100重量部中に0.3~10重量部含まれることが好ましい。

【0033】上記の主モノマー(a)、架橋剤と反応し得る官能基を持ったコモノマー(b)、水溶性コモノマー(c)の他に、さらに必要に応じて(メタ)アクリル酸グリシジル、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、2-(1-アジリジニル)エチル(メタ)アクリレート等の自己架橋性の官能基を持ったモノマーや、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の重合性2重結合を持ったモノマーを共重合してもよく、さらにはジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸アリル等の多官能性のモノマーを共重合してもよい。

【0034】粘着剤ポリマーを重合する方法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、等既知の様々な方法が採用できるが、得られる粘着剤ポリマーの分子量およびそれにとりなう粘着剤の凝集力への影響を考慮する必要がある。これらの重合方法の内、高分子量のポリマーが得られること、塗布、乾燥工程における環境汚染、塗布性等を勘案すると乳化重合法が好ましい。

【0035】粘着剤ポリマーの重合反応機構としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられるが、粘着剤の製造コスト、モノマーの官能基の影響および半導体ウエハ表面へのイオンの影響、等を等慮すればラジカル重合によって重合することが好ましい。ラジカル重合反応によって重合する際、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジターシャールブチルパーオキシド、ジターシャールアミルパーオキシド等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド等のアゾ化合物、等が挙げられる。

【0036】乳化重合法により重合する場合には、これ

らのラジカル重合開始剤の中で、水溶性の過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、同じく水溶性の4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が好ましい。半導体ウエハ表面へのイオンの影響を考慮すれば、過硫酸アンモニウム、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物がさらに好ましい。4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が特に好ましい。

【0037】本発明に用いる架橋性の官能基を1分子中に2個以上有する架橋剤は、粘着剤ポリマーが有する官能基と反応させ、粘着力および凝集力を調整するために用いる。

【0038】架橋剤としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリーβ-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリーβ-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系化合物、及びヘキサメトキシメチロールメラミン等のメラミン系化合物等が挙げられる。

【0039】これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。上記架橋剤の中で、エポキシ系架橋剤は架橋反応の速度が遅く、反応が十分に進行しない場合には粘着剤層の凝集力が低くなり、半導体ウエハ表面の凹凸によっては粘着剤層に起因する汚染が生じることがある。したがって、適宜、アミン等の触媒を添加するか、もしくは触媒作用のあるアミン系官能基をもつモノマーを粘着剤ポリマーに共重合するか、架橋剤を使用する際にアミンとしての性質を有するアジリジン系架橋剤を併用することが好ましい。

【0040】架橋剤の添加量は、通常、架橋剤中の官能基数が粘着剤ポリマー中の官能基数よりも多くなならない程度の範囲で添加する。しかし、架橋反応で新たに官能基が生じる場合や、架橋反応が遅い場合など、必要に応じて過剰に添加してもよい。通常、ウエハ裏面研削用粘

着フィルムの粘着力は、SUS-BA板に対する粘着力に換算すると10~1000g/inch、好ましくは30~600g/inch程度である。ウエハ裏面の研削条件、ウエハの口径、研削後のウエハの厚み等を勘案して上記範囲に調整する。好ましくは粘着剤ポリマー100重量部に対し架橋剤0.3~15重量部を添加して調整する。

【0041】基材フィルムまたは剥離フィルムの片表面に粘着剤塗布液を塗布する方法としては、従来公知の塗布方法、例えばロールコーター法、グラビアロール法、バーコート法等が採用できる。塗布された粘着剤の乾燥条件には特に制限はないが、一般的には、80~200℃の温度範囲において10秒~10分間乾燥することが好ましい。さらに好ましくは80~170℃において15秒~5分間乾燥する。

【0042】粘着剤層の厚みは、半導体ウエハの表面状態、形状、裏面の研削方法等により適宜決められるが、半導体ウエハの裏面を研削している時の粘着力、研削が完了した後の剥離性等を勘案すると、通常2~100μm程度である。好ましくは5~70μmである。架橋剤と粘着剤ポリマーとの架橋反応を十分に促進させるために、被粘着剤塗布液の乾燥が終了した後に、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを40~80℃において5~300時間程度加熱しても良い。

【0043】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムの製造方法は、上記の通りであるが、半導体ウエハ表面の汚染防止の観点から、基材フィルム、剥離フィルム、粘着剤主剤等全ての原料資材の製造環境、粘着剤塗布液の調製、保存、塗布及び乾燥環境は、米国連邦規格209bに規定されるクラス1、000以下のクリーン度に維持されていることが好ましい。

【0044】半導体ウエハの表面は、光学顕微鏡で観察できる程度の大きさの異物が付着してはならないことは無論であるが、近年さらに高性能のものが要求され光学顕微鏡では観察し難い、例えば、0.1~0.2μm程度の異物付着による汚染さえ好ましくないとされている。そのため、例えば、レーザー式検査装置を用いて微細な異物の有無を評価したり、ESCAを用いてウエハ表面に付着した元素を定量的に評価する必要がある。しかし、表面に集積回路が組み込まれた半導体ウエハは表面に凹凸があり、レーザー式検査装置を用いてその表面に付着した異物を検査することが困難である。また、集積回路にはシリコンのみならずアルミニウム等多くの種類の元素が含まれているため、ESCAを用いてウエハ表面に付着した元素を定量的に評価するのも困難である。

【0045】従って、本発明では、表面に集積回路が組み込まれた半導体ウエハに対する汚染性は光学顕微鏡による観察のみとし、レーザー式検査装置やESCAを用いた微量の汚染物の評価は表面に集積回路が組み込まれ

ていないシリコンミラーウエハに対する汚染性で代替した。

【0046】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムは、上記方法により製造されるが、その使用方法は、先ず、剥離フィルムを剥離し、粘着剤層表面を露出させ、その粘着剤層を介して、集積回路が組み込まれた側の半導体ウエハの表面に貼付する。次いで、研削機のチャックテーブル等に半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムの基材フィルム層を介して半導体ウエハを固定し、その裏面を研削する。研削が完了した後、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムは剥離される。

【0047】通常、裏面の研削が完了した半導体ウエハは、洗浄工程においてその表面が洗浄された後、ダイシング工程等を経て半導体チップとされる。裏面の研削が完了した後、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを剥離する前にケミカルエッチング工程を経ることもある。しかし、本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを用いてウエハ裏面を研削した場合、研削した後に、半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを剥離しても半導体ウエハ表面には粘着剤層に起因する汚染が殆ど残らないため水洗工程を完全に省略するか、もしくは著しく簡略化することができる。例えば、水洗工程を設けずに、通常行われている、水をかけながら行うダイシング工程およびダイシング終了後のシリコン屑を取り除く為に行われている洗浄工程（ダイシング装置によってはダイシング工程中に含まれる）におけるウエハ表面の水洗だけで充分である。

【0048】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムが適用できる半導体ウエハとして、シリコンウエハのみならず、ゲルマニウム、ガリウムヒ素、ガリウムアーセン、ガリウムヒ素アルミニウム等のウエハが挙げられる。

【0049】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。以下に示す実施例及び比較例は全て米国連邦規格209bに規定されるクラス1、000以下のクリーン度に維持された環境において粘着剤塗布液の調製および塗布を実施した。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示した各種特性値は下記の方法で測定した。

【0050】（1）顕微鏡による観察

集積回路が組み込まれた半導体シリコンウエハ（径：4インチ、表面の凹凸：約 $8\mu\text{m}$ ）の表面に試料を貼付し、研削機〔（株）ディスコ製：バックグラインダーDFG-821F/8〕を用いて、水をかけて冷却しながら半導体シリコンウエハの裏面を研削する。研削終了後、該フィルムを剥離し、ウエハ表面の集積回路を光学顕微鏡〔（株）ニコン製：OPTIPHOT2〕を用いて50～1000倍の範囲でウエハ表面全体及び回路の微細部分まで観察し、汚染されているチップの数を計数

する。評価基準は次の通り。○：汚染されたチップが観察されない。×：汚染されたチップが観察された。（この場合、ウエハ上の全チップ数に対する汚染されたチップの割合をカッコ内にしめた。）

【0051】（2）裏面研削中の水侵入

集積回路が組み込まれた半導体シリコンウエハ（径：4インチ、表面の凹凸：約 $8\mu\text{m}$ ）の表面に、試料を貼付し、研削機〔（株）ディスコ製：バックグラインダーDFG-821F/8〕を用いて、水をかけて冷却しながら半導体シリコンウエハの裏面を研削する。研削終了後、周辺からの水侵入を目視で観察する。各試料ごとに半導体シリコンウエハを20枚使用し、20回研削を行った。評価基準は次の通り。○：水侵入なし。×：一部に水侵入が確認された。（この場合侵入の確認されたウエハの枚数をカッコ内に示した。）

【0052】（3）異物付着量（個/4インチウエハ）試料をその粘着剤層を介して異物が付着していない4インチのシリコンミラーウエハの全表面に貼付した状態で、温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm 5\%$ に調整された雰囲気中に1時間放置した後、試料を剥離し、シリコンミラーウエハの表面に付着した $0.1\mu\text{m}$ 以上の異物の数をレーザー表面検査装置〔日立電子エンジニアリング（株）製、形式：LS-6000〕を用いて計数する。

【0053】（4）ESCAによるウエハ表面汚染の測定

<冷却水との接触なし>試料をその粘着剤層を介して異物が付着していない4インチのシリコンミラーウエハの全表面に貼付した状態で、温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm 5\%$ に調整された雰囲気中に1時間放置した後、試料を剥離し、シリコンミラーウエハをダイヤモンドカッターで表面を汚染しないように1cm角に切断した。切断したウエハの表面をESCA（VG社製：ESCALAB MkII）を用いて下記の条件で測定し、珪素に対する炭素の比（以下、C/Si比という）を求め、有機物によるシリコンウエハの汚染状況を調べる。

【0054】<冷却水との接触あり>試料をその粘着剤層を介して異物が付着していない4インチのシリコンミラーウエハの全表面に貼付した状態で、温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\pm 5\%$ に調整された雰囲気中に1時間放置した後、試料を剥離し、シリコンミラーウエハをフリーオートマチックダイシングソー〔（株）ディスコ製：形式DFD-2S/8〕を用いて水をかけながら1cm角に切断した。切断したウエハの表面をESCA（VG社製：ESCALAB MkII）を用いて下記の条件で測定し、C/Si比を求め有機物によるシリコンウエハの汚染状況を調べる。

【0055】<ESCA測定条件及びC/Si比算出法>

X線源：Mg K α 線（1253.6eV）、X線出力：300W、測定真空度： $2\times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下、C

／Si：(炭素のピーク面積)／(珪素のピーク面積)

【0056】<C／Si比の評価方法>試料を貼付する前のシリコンミラーウエハ表面のC／Si比は0.10(ブランク値)である。従って、試料を貼付した後のシリコンミラーウエハ表面のC／Si比が0.10～0.12程度のものを汚染無し、それを超えるものを汚染有りと判定する。

【0057】(5) 粘着力(g/inch)

試料をその粘着剤層を介して、5×20cmのSUS-BA板の表面に貼付し、23℃において1時間放置する。試料の一端を挟持し、剥離角度180度、剥離速度300mm/min.でSUS-BA板の表面から試料を剥離する際の応力を測定し、g/inchに換算する。

【0058】実施例1

重合反応機に脱イオン水150重量部、重合開始剤として4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド〔大塚化学(株)製、商品名：ACVA〕を0.5重量部、アクリル酸ブチル70.75重量部、メタクリル酸メチル14重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル9重量部、メタクリル酸2重量部、アクリルアミド1重量部、水溶性モノマーとしてポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(エチレンオキサイドの付加モル数の平均=約50)のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬(株)製：アクアロンRN-50、有効成分65重量%〕5重量部(有効成分として3.25重量部)を用い、攪拌下で70℃において9時間乳化重合を実施し、アクリル樹脂系水エマルジョンを得た。これを14%アンモニア水で中和し、固形分約40重量%の粘着剤ポリマー(主剤)エマルジョンを得た。得られた粘着剤主剤エマルジョン100重量部(粘着剤ポリマー濃度約40重量%)を採取し、さらに14%アンモニア水を加えてpH9.3に調整した。次いで、アジリジン系架橋剤〔日本触媒化学工業(株)製、ケミタイトPZ-33〕2重量部、およびジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部を添加して粘着剤塗布液を得た。

【0059】この粘着剤塗布液をロールコーターを用いてポリプロピレンフィルム(剥離フィルム、厚み：50μm)に塗布し、120℃で1分間乾燥し厚さ15μmの粘着剤層を設けた。次いで、コロナ放電処理を施した厚さ120μmのエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム(ショアーD型硬度：38)の該処理面を貼り合わせ押圧して、粘着剤層を転写させることにより半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを製造した。得られた半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを60℃において48時間加熱した後、室温まで冷却した。得られた半導体ウエ

ハ裏面研削用粘着フィルムについて、半導体ウエハ表面への汚染性および粘着力を上記の方法により評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0060】実施例2

実施例1の水溶性モノマーのかわりに、同じく水溶性モノマーであるポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(エチレンオキサイドの付加モル数の平均=約30)のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬(株)製：アクアロンRN-30〕を用い、その使用量を5重量部とし、アクリル酸ブチルの使用量を70重量部、メタクリル酸メチルの使用量を13重量部とした以外はすべて実施例1と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0061】実施例3

重合開始剤として4,4'-アゾビス-4-シアノバレリックアシッド〔大塚化学(株)製、商品名：ACVA〕の代わりに過硫酸アンモニウムを0.5重量部用い、実施例1の水溶性モノマーの使用量を0.8重量部(有効成分として0.52重量部)とし、さらにアクリル酸ブチルの使用量を73.48重量部とした以外は、すべて実施例1と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0062】実施例4

実施例1の水溶性モノマーの使用量を12重量部(有効成分として7.8重量部)とし、さらにアクリル酸ブチルの使用量を69.5重量部、メタクリル酸メチルの使用量を11.75重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチルの使用量を7.95重量部とした以外は、すべて実施例1と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0063】実施例5

実施例1のアジリジン系架橋剤の使用量を0.3重量部とした以外はすべて実施例1と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0064】実施例6

実施例1のアジリジン系架橋剤の使用量を5重量部とした以外はすべて実施例1と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例1と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表1〕に示す。

【0065】

〔表1〕

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
ポリマー組成 (重量部)	主モノマー(a)	アクリル酸アethyl	70.75	70.00	73.48	69.50	70.75	70.75
		メタクリル酸メチル	14.00	13.00	14.00	11.75	14.00	14.00
	コモノマー(b)	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	9.00	9.00	9.00	7.95	9.00	9.00
		メタクリル酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		アクリルアミド	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	水溶性モノマー(c)		3.25	5.00	0.52	7.80	3.25	3.25
	重合開始剤の種類*		ACVA	ACVA	APS	ACVA	ACVA	ACVA
架橋剤 (重量部)	種類	アジリジン	アジリジン	アジリジン	アジリジン	アジリジン	アジリジン	
	添加量**	5.00	5.00	5.00	5.00	0.75	12.50	
顕微鏡観察結果		○	○	○	○	○	○	
裏面研削中の水浸入		○	○	○	○	○	○	
異物付着量 (個/4インチ ²)		15	13	12	13	12	15	
ESCAによる分析 結果 (C/Si比)	水接触なし	0.13	0.12	0.13	0.12	0.12	0.13	
	水接触あり	0.10	0.10	0.12	0.11	0.10	0.10	
粘着力 (g/inch)		230	220	220	200	370	110	

注> * APS: 過硫酸アンモニウム

ACVA: 4,4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド

** : 粘着剤ポリマー 100 重量部に対する添加量

比較例 1

実施例 1 の水溶性コモノマーの使用量を 18 重量部 (有効成分として 11.7 重量部) とし、アクリル酸ブチルの使用量を 67.4 重量部、メタクリル酸メチルの使用量を 10 重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル 8 重量部、メタクリル酸 2.0 重量部、アクリルアミド 0.9 重量部、とした以外は、全て実施例 1 と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表 2〕に示す。

【0066】比較例 2

実施例 3 の水溶性コモノマーの使用量を 0.37 重量部 (有効成分として 0.24 重量部) とし、アクリル酸ブチルの使用量を 73.76 重量部とした以外は、全て実施例 3 と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例 1 と同様の方法で評価した。得ら

れた結果を〔表 2〕に示す。

【0067】比較例 3

実施例 1 のアジリジン系架橋剤〔日本触媒化学工業 (株) 製、ケミタイト PZ-33〕の添加量を 0 重量部とした以外はすべて実施例 1 と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表 2〕に示す。

【0068】比較例 4

実施例 1 のアジリジン系架橋剤〔日本触媒化学工業 (株) 製、ケミタイト PZ-33〕の添加量を 7 重量部とした以外はすべて実施例 1 と同様の方法で半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを作製し、実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた結果を〔表 2〕に示す。

【0069】

〔表 2〕

			比較例			
			1	2	3	4
ポリマー組成 (重量部)	主モノマー(a)	アクリル酸メチル	67.40	73.76	70.75	70.75
		メタクリル酸メチル	10.00	14.00	14.00	14.00
	コモノマー(b)	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	8.00	9.00	9.00	9.00
		メタクリル酸	2.00	2.00	2.00	2.00
		アクリルアミド	0.90	1.00	1.00	1.00
	水溶性コモノマー(c)		11.70	0.24	3.25	3.25
	重合開始剤の種類*		ACVA	APS	ACVA	ACVA
架橋剤 (重量部)	種類	アクリン	アクリン	アクリン	アクリン	
	添加量**	5.00	5.00	0	17.50	
顕微鏡観察結果			○	○	×(5%)	○
裏面研削中の水浸入			×(1)	○	○	×(3)
異物付着量 (個/4インチ)			14	15	31	15
ESCAによる分析 結果(C/Si比)	水接触なし		0.13	0.13	0.15	0.13
	水接触あり		0.10	0.13	0.11	0.10
粘着力 (g/inch)			210	220	520	60

注> * APS: 過硫酸アンモニウム

ACVA: 4,4'-アゾビス-4-シアノバレリクアシッド

** : 粘着剤ポリマー 100 重量部に対する添加量

【0070】実用試験

集積回路が組み込まれた半導体シリコンウエハ(径: 4インチ、凹凸: 約8 μ m)の表面に、実施例1~6で得られた半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを貼付し、研削機〔(株)ディスコ社製、バックグラインダーDFG-821F/8〕を用いて、水をかけて冷却しながら半導体シリコンウエハの裏面を研削した。その結果、研削中にシリコンウエハの表面と研削用粘着フィルムとの間に水が侵入することがなく、また、研削応力によりシリコンウエハが破損することがなかった。研削完了後、研削用粘着フィルムを剥離し、水洗工程で洗浄することなしにフリーオートマチックダイシングソー〔(株)ディスコ製、形式DFD-2S/8〕を用いて水をかけながらダイシングした。ダイシング終了後、得られたチップの電気特性に異常が認められなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フ*40

*イルムは、水溶性コモノマーを共重合させた粘着剤ポリマーを架橋剤により架橋した粘着剤層を持つことを特徴とする半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムである。そのため、半導体ウエハ表面への汚染が少なく、さらに微細な汚染が生じたとしても水との簡単な接触により容易に除去することができる。従って、本発明の半導体ウエハ裏面研削用粘着フィルムを用いて半導体ウエハ裏面を研削した場合、研削後の洗浄方法を簡略化することができる。すなわち、通常行われている様な、ダイシングを水(洗浄水や冷却水等)をかけながら行うこと、または、ダイシング工程後のシリコン屑を取り除く為に行われている洗浄工程(ダイシング装置によってはダイシング工程中に含まれる)により同時に汚染も取り除くことができる。そのため、煩雑な洗浄工程なしに高品質の半導体ウエハの製造を可能とする優れた効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 J 7/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J J Z

C 0 9 J 7/02

J J Z

J K A

J K A

J K D

J K D

J K E

J K E

J K K

J K K

J L E
133/06 J D E
161/06 J E Q
163/00 J F P
175/04 J F C

J L E
133/06 J D E
161/06 J E Q
163/00 J F P
175/04 J F C

(72) 発明者 山森 毬男
愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地
三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 藤井 靖子
愛知県名古屋市南区丹後通 2 丁目 1 番地
三井東圧化学株式会社内